



TITLE:

High Resolution NMR Spectra of Polyacrylonitrile and Its Model Compounds(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Murano, Masao

CITATION:

Murano, Masao. High Resolution NMR Spectra of Polyacrylonitrile and Its Model Compounds. 京都大学, 1969, 理学博士

ISSUE DATE:

1969-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213264>

RIGHT:

氏 名	村 野 政 生 むら の まさ お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 283 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 年 11 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	High Resolution NMR Spectra of Polyacrylonitrile and Its Model Compounds (高分解能 NMR によるポリアクリロニトリルとそのモデル化合物 に関する研究)

(主 査)
論文調査委員 教 授 波多野博行 教 授 大杉治郎 教 授 国近三吾

論 文 内 容 の 要 旨

核磁気共鳴 (NMR) 法によるポリアクリロニトリルの立体構造に関する研究が、その 2 量体および 3 量体モデル化合物を用いた研究とあわせて考察することによって行なわれた。また溶媒によってその構造が異なることも明らかにされた。

主論文第 1 部は、ポリアクリロニトリルの NMR スペクトルと、その 2 量体モデル化合物 2, 4-ジシアノペンタンおよび 3 量体モデル化合物 2, 4, 6-トリシアノヘプタンの各異性体の NMR スペクトルを比較し、それらの化合物の立体規則性と立体構造について研究したものである。

合成した両モデル化合物はメゾ、ラセミ両異性体に、あるいはアイソタクチック、ヘテロタクチック、およびシンジオタクチックのトライアッドに相当する 3 種の異性体にそれぞれ分離した。2 両体の両異性体については、メチレン基プロトンに、3 量体の 3 種の異性体については、メチン基プロトンに、それぞれ注目すると、それらのプロトンは高磁場側から順に、アイソタクチック、ヘテロタクチック、およびシンジオタクチックな化合物の順に帰属されることがわかった。このようなモデル化合物に関する解析結果より、ポリアクリロニトリルのメチレン基やメチン基のプロトンの帰属が決定された。

アイソタクチックメチレン間のケミカルシフトの差は、重合度が大きくなると減少することから、ポリマーではメチレン基プロトンが等価になると考えられ、これよりポリマーのラセン形成とその転換が起こることが推定された。

α 位あるいは β 位を重水素化したポリアクリロニトリルおよびメチレン基またはメチン基プロトンよりディカップルさせたプロトンの吸収を測定し、溶媒による変化を解測した結果からポリマー中のそれぞれの異性体部分の割合が算出された。その結果 3 量体に関する知見にもとづいてシンジオタクチックの部分がやや多いことがわかり、ポリアクリロニトリルの 60°C におけるラジカル重合物は、シンジオタクチックの部分が 55~60%, アイソタクチックの部分が 40~45% であることが明らかにされた。また尿素包接化合物を放射線重合させたポリアクリロニトリルでは、モノマーの配位が限定されるため、ほとんどアイソ

タクチック構造をとることが明らかにされた。

主論文第2部は、ポリアクリロニトリルおよびその α 位を重水素化した化合物のメチレン基プロトンが、溶媒により異なったスペクトルを示すことを明らかにし、そのうちとくに顕著な差異を示すNaCNS-D₂O およびニトロメタン-エチレンカーボネート混合溶媒を選んで比較検討したものである。NaCNS-D₂O 中ではアイソタクチックメチレンプロトンが非等価となり、ニトロメタン-エチレンカーボネート混合溶媒中では等価となり、それぞれのスペクトルが解析された。

参考論文その1は、スチレンとメタアクリロニトリルとの共重合体におけるモノマーのつながりを高分解能 NMR スペクトルを解析することによって明らかにしたものである。

その2は、ポリビニルアミンおよびポリビニルアセトアミドの立体構造を、これらの2量体モデル化合物の異性体の構造と対比して高分解能 NMR を用いて明らかにしたものである。

その3は、各種のエチレンフタレートとセバケートなどの共重合エステルについて、またその4は、エチレンテレフタレートとセバケートなどとの共重合エステルについて、さらにまたその5は、ポリアクリロニトリルについて、それぞれ、それらの構造を NMR を用いて研究したものである。

その6~9は、ポリアクリロニトリルの2量体モデル化合物2, 4-ジシアノペンタンおよび3量体モデル化合物2, 4, 6-トリシアノヘプタンの合成とそれぞれの異性体の分離を行ない、その構造を解析した研究である。

その10は、エチレンテレフタレートとイソフタレートとの共重合体の、その11は、ポリアクリロニトリルの、その12は、同じくその重水素置換体の NMR スペクトルとその構造に関して報告したものである。

その13および14は、ラジカル重合の際ポリマーの立体規則性と温度との関係を明らかにした報告である。

論文審査の結果の要旨

高分解能核磁気共鳴 (NMR) の発達に伴って、これが高分子化合物の立体配置の研究に応用され、またモデル化合物と関連させて解析することによってその立体構造の解明にも有用であることが明らかとなり、これによって各種の高分子化合物の立体構造が次々と明らかにされるようになった。アクリロニトリルの重合体ポリアクリロニトリルは、これら高分子化合物のうち代表的なかつ重要な化合物の一つであるから、その構造についてはX線回折法や赤外吸収スペクトル法などによって種々の研究が行なわれてきたものである。しかしながら、この化合物の立体構造とくに溶媒内で種々の状態で存在する場合の構造については、これらの研究で明らかにすることは困難であった。

申請者は、高分解能 NMR 法によるポリアクリロニトリルの立体構造に関する研究を最初に行ない、またその2量体および3量体モデル化合物を用いた研究を併せ行なうことによって、この化合物の立体構造を明らかにすることに成功している。さらにその構造に与える溶媒の影響を詳細に検討しているが、これは溶媒内におけるこの化合物の構造に関する重要な知見を加えたものといえることができる。

主論文第1部においては、ポリアクリロニトリルとその2量体モデル化合物2, 4-ジシアノペンタンとその3量体モデル化合物2, 4, 6-トリシアノヘプタンの各異性体について、それぞれの NMR スペ

クトルを解析し、シンジオタクチック、ヘテロタクチックおよびアイソタクチック構造を明らかにしている。また種々の重水素置換体、尿素包接化合物の放射線重合物などについても研究し、その構造を確実なものとしている。種々の溶媒を用いた研究では、それぞれの構造の割合も明らかにされている。

主論文第2部においては、ポリアクリロニトリルおよびその重水素置換体について特異な溶媒を選んでその構造を詳細に検討し、溶媒中における構造を明らかにしている。

参考論文は、ポリアクリロニトリルとそのモデル化合物の合成法、それぞれの異性体への分離法をはじめ、いずれも NMR スペクトルの測定によって種々の高分子化合物の構造を明らかにしたものである。

要するに、申請者村野政生は、高分解能 NMR を用いてポリアクリロニトリルとそのモデル化合物とについて、従来全く不明であった立体規則性と構造とを明らかにし、溶媒の影響を詳細に検討することによって、溶液内における構造に関する研究を行ない、立体規則性と構造との関係を明らかにしたもので、数多くの興味ある重要な知見を高分子化学および構造有機化学の分野に加え、この研究領域の発展に寄与するところが少なくない。また主論文および参考論文を通じて申請者が高分子化学および物理化学に豊富な知識と優れた研究能力とを有することを認めることができる。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。